

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-095126

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 03-252640

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1991

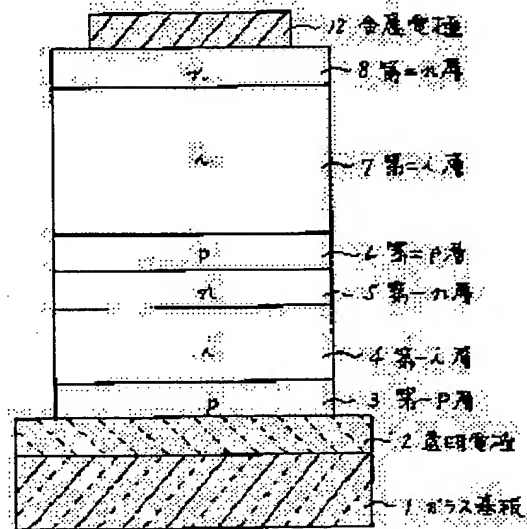
(72)Inventor : FUJIKAKE SHINJI

## (54) THIN FILM SOLAR BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce a light absorption loss through laminated cells and improve conversion efficiency in a thin film solar battery, by using given amorphous silicon oxide as a material for p and n layers, each located on the rear side, opposed to the light incident side, of every pin junction-structured i layer except a pin junction-structured layer at the most distant place from the light incident side.

**CONSTITUTION:** A plurality of pin junction structures mainly made of amorphous silicon oxide are deposited. In this case, amorphous silicon oxide,  $a\text{-Si}(1-x)\text{O}_x$ , where  $x$  is less than 0.2, is used as a material for p and n layers 5 and 6, each located on the rear side, opposed to the light incident side, of each pin junction-structured i layer except a pin junction-structured layer at the most distant place from the light incident side. Moreover, the amorphous silicon oxide is formed in a chemical decomposition step, such as a glow discharging decomposition step with the use of a mixed gas of monosilane, carbon dioxide, hydrogen, and doping impurities.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.10.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-95126

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H01L 31/04

識別記号

庁内整理番号

7376-4M

FI

H01L 31/04

技術表示箇所

W

審査請求 未請求 請求項の数5(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-252640

(22)出願日 平成3年(1991)10月1日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 藤掛 伸二

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

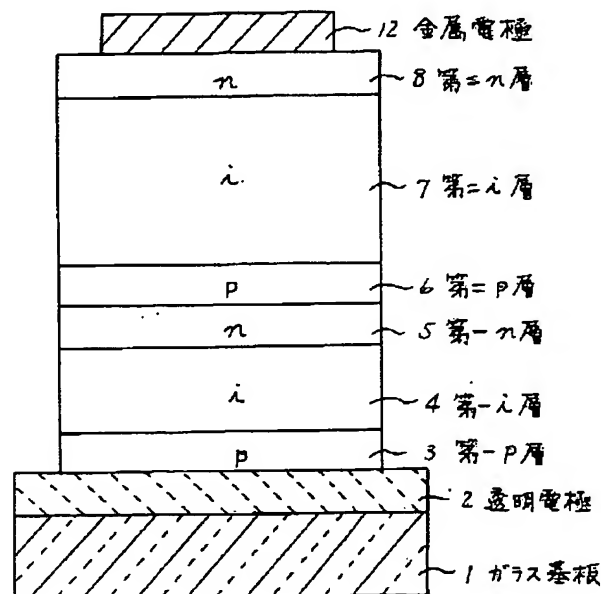
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】複数のa-Si p i n接合構造を積層したタンデムセルにおいて、i層の次のセル側にある層を光が通過する際の光吸収ロスを低減して変換効率を向上させる。

【構成】i層の次のセル側にある層を、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  およびドーピング用ガスの混合ガスの分解によって生ずるアモルファスシリコンオキサイドで形成する。この際、酸素量を多くすると光吸収ロスが低下するが、多くなりすぎると光導電率が低下するためバルク抵抗が大きくなり、直列抵抗成分が増加してフィルファクタが低下するので、 $\text{a-Si}_{(1-x)}\text{O}_x$  で表わしたときのxを0.2未満に抑える。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アモルファスシリコンを主材料としてp i n接合構造を複数積層してなるものにおいて、光の入射する側から最も遠くにあるp i n接合構造を除く各p i n接合構造のi層の反光入射側にあるp層あるいはn層が、一般式 $a-Si(1-x)O_x$ で表わされ、xが0.2未満であるアモルファスシリコンオキシドからなることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】i層の反光入射側にあるアモルファスシリコンオキシド層の光学ギャップが1.9eV ないし2.1eV

【請求項3】i層の反光入射側にあるアモルファスシリコンオキシド層の光導電率が $1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$ 以上である請求項1あるいは2記載の薄膜太陽電池。

【請求項4】アモルファスシリコンを主材料としたp i n接合構造を複数積層する薄膜太陽電池の製造方法において、光の入射する側から最も遠いp i n接合構造を除く各p i n接合構造のi層の反光入射側にあるp層あるいはn層を、モノシラン、二酸化炭素、水素およびドーピング用の不純物を含むガスの混合ガスを分解することにより生ずるアモルファスシリコンオキシドで形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項5】分解をグロー放電分解による請求項4記載の薄膜太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アモルファスシリコン（以下a-Siと略す）を主材料としたp i n接合構造を複数積層してなる薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シラン系ガスを用いてプラズマCVD法や光CVD法により形成されるa-Si太陽電池は薄膜、大面積化が容易という特長をもち、低コスト太陽電池として期待されている。一方、a-Si太陽電池には長期間の光照射で特性が劣化する、いわゆる“光劣化現象”があり、実用化の上で大きな問題となっている。この問題を解決する一つの方法として、図1に示すようにp i n接合構造を二層積層化することがあげられる。この太陽電池は二層タンデムセルと呼ばれ、通常のp i n接合の一つからなるシングルセルと比べて光劣化が半分程度に抑えられる。二層タンデムセルは以下のように作製される。

【0003】まず、ガラス基板1の上に、 $SnO_2$ 等の透明電極2を形成し、その上に $SiH_4$ 、 $CH_4$ を主ガスとし、 $H_2$ を希釈ガス、 $B_2H_6$ をドーピングガスとしてアモルファスシリコンカーバイド(a-SiC)の第一p層3を100～150 Åの厚さに形成する。つづいて $SiH_4$ を主ガス、 $H_2$ を希釈ガスとしてa-Siの第一i層4を500～800 Åの厚さに形成し、さらに $SiH_4$ を主ガス、

2

$H_2$ を希釈ガス、 $PH_3$ をドーピングガスとしてa-Siの第一n層5を100～150 Åの厚さに形成する。次に、第二p、i、n層6、7、8を同じ要領でそれぞれ、100～150 Å、3000～5000 Å、100～150 Åの厚さに形成し、裏面電極12を形成することにより作製される。また、二つのセル間のn/p接合部がオーミック接合になるように、第一n層5と第二p層6の間に、必要に応じてnあるいはp型のマイクロクリスタルシリコン( $\mu c-Si$ )層が形成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】a-Si太陽電池ではp層およびn層はデッドレイヤになっており、これらの層における光吸収は発電ロスにつながる。このため、窓層にあたるp層の光学ギャップを大きくして光吸収を小さくすることが考えられ、例えば特開昭56-64476号公報で公知のように、p層にa-SiCを適用し、光吸収ロスの低減を図っている。二層タンデムセルの場合、このほかにセル間のn/p接合部での光吸収ロスが生じる。この部分はシングルセルの金属電極側のn層とは異なり、通過する光の強度が入射光の半分程度あることから光吸収が大きな問題になっていた。n層中での短絡電流密度 $J_{sc}$ のロスに換算して3～5%もあることがシミュレーションによりわかっている。

【0005】本発明の目的は、上述の問題を解決し、積層されるセルの間での光吸収ロスを低減した薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は、a-Siを主材料としてp i n接合構造を複数積層してなる薄膜太陽電池において、光の入射する側から最も遠くにあるp i n接合構造を除く各p i n接合構造のi層の反光入射側にあるp層あるいはn層が、一般式 $a-Si(1-x)O_x$ で表わされ、xが0.2未満であるアモルファスシリコンオキシドからなるものとする。そして、i層の反光入射側にあるa-SiO層の光学ギャップが1.9eV ないし2.1eVの範囲にあるか、あるいはその光導電率が $1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$ 以上であることが有効である。また、本発明は、a-Siを主材料としたp i n接合構造を複数積層する薄膜太陽電池の製造方法において、光の入射する側から最も遠いp i n接合構造を除く各p i n接合のi層の反光入射側にあるp層あるいはn層を、 $SiH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$ およびドーピング用の不純物を含むガスの混合ガスを分解することにより生ずるa-SiOで形成するものとする。そして、分解をグロー放電分解によることが有効である。

【0007】

【作用】a-Si膜中の酸素の量を増加させることにより光学ギャップ $E_g$ が1.9eV以上に大きくなりi層を出た光の次のp-i-n接合へ入るまでの吸収ロスが減少し、短絡電流が増大する。しかし、さらに酸素量が増加し、

3

$a-Si_{(1-x)}O_x$  の  $x$  が0.16を超え、0.21に近くなると  $a-SiO$  膜の光導電率  $\sigma_{ph}$  が低下によりバルク抵抗が大きくなり、直列抵抗成分が増加して、フィルファクタが低下する。そこで  $\sigma_{ph}$  を  $1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$  以上の範囲にすることが有効でその際  $E_g$  は2.1eV になる。そして、 $SiH_4$ 、 $CO_2$ 、 $H_2$  の混合ガスの分解により形成される  $a-SiO$  膜は、 $SiH_4$ 、 $O_2$  等により  $a-SiO$  膜を形成するときのように  $SiH_4$  と  $O_2$  の激しい反応のために膜に欠陥が生ずることがないため、良質の膜が得られる。

【0008】

【実施例】図1の構造をもつ本発明の一実施例の薄膜太陽電池を次のようにして製造した。まずガラス基板1の上に、 $SnO_2$  等の透明電極2を形成し、その上に  $a-SiC$  からなる第一p層3、 $a-Si$  からなる第一i層4および  $a-SiO$  からなる第一n層5をそれぞれ120 Å、700 Å、100 Åの厚さに形成した。つづいて  $a-SiC$  からなる第二p層6、 $a-Si$  からなる第二i層7および第二n層8をそれぞれ120 Å、3000 Å、150 Åの厚さに形成し、Ag等の金属電極12を形成した。このうち、本発明による第一n層5は以下の方法で成膜される。

\* 20

組成 (x)		0	0.05	0.11	0.16	0.21	0.30
$E_g$ (eV)		1.75	1.90	2.04	2.11	2.20	2.32
$\sigma_{ph}$ (s/cm)		$3 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-8}$
太陽電池特性	$V_{oc}$ (V)	1.76	1.79	1.80	1.79	1.79	1.78
	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	8.79	8.98	9.08	9.08	9.02	9.04
	FF	0.748	0.745	0.752	0.745	0.722	0.694
	$\eta$ (%)	11.75	11.97	12.28	12.11	11.65	11.16

【0011】表1からわかるように、膜中酸素量を増加させることにより光学ギャップ  $E_g$  が増加し、これにともない短絡電流密度  $J_{sc}$  が向上している。 $J_{sc}$  の向上は最大で約3%となっており、シミュレーションの結果と良い対応が得られている。一方、フィルファクタFFに着目すると  $x \leq 0.16$  の範囲ではほぼ一定になっているが、それよりも大きくなると減少することがわかる。これは、光導電率  $\sigma_{ph}$  の低下により、n層のバルク抵抗が増加し、直列抵抗成分が増加したためである。従って、 $\sigma_{ph} \geq 1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$  の範囲の  $a-SiO$  膜をn層に用いれば、FFが低下することなく  $J_{sc}$  が向上し、変換効率  $\eta$  が向上することが分かった。

【0012】図2は本発明の別の実施例の三層タンデムセルを示し、図1と共通の部分には同一の符号が付されている。この場合は、第二のn/p接合を作る第二n層8も  $\sigma_{ph} \geq 1 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$  の条件を満たす  $a-SiO$  によって形成して二層タンデムセルと同様の効果を得た。なお、第三p層9を  $a-SiC$  により、第三n層11を  $a-Si$

4

\*【0009】すでに透明電極2、第一p層3、第一i層4を形成したガラス基板1を収容した成膜室に原料ガスとしてシラン ( $SiH_4$ )、二酸化炭素 ( $CO_2$ )、水素 ( $H_2$ ) およびドーピングガスとしてのホスフィン ( $PH_3$ ) を導入する。各ガスは、流量比で  $H_2/SiH_4 = 20$ 、 $CO_2/SiH_4 = 0.1 \sim 4$ 、 $PH_3/SiH_4 = 0.01$  となるように混合し、ガス全体の圧力を0.5 Torrにする。基板温度を150℃に保ち、高周波電力を電極間に印加してグロー放電分解により  $a-SiO$  膜を形成する。 $a-SiO$  膜の組成は  $SiH_4$  および  $CO_2$  のガス比を変えることにより、変化させることができる。ここで、 $a-Si_{(1-x)}O_x$  で表わしたn層の膜組成  $x$  を変化させたときの光学ギャップ  $E_g$  と導電率  $\sigma_{ph}$ 、さらに、その膜を適用して作製した二層タンデムセルの太陽電池特性を表1に示す。n層の膜組成はX線光電子分光法 (XPS) により分析した値であり、太陽電池特性は、AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup> の擬似太陽光下で測定した値である。

【0010】

【表1】

により形成することは、図1における第二層セルと同様であるが、第三i層10にアモルファスシリコンゲルマニウムを適用して長波長感度の向上を図っている。

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、タンデムセルのセル間にあるn/pあるいはp/n接合部の光入射側の層に酸素量を調整した  $a-SiO$  を適用することにより、i層の背後にあるn層あるいはp層での光吸収ロスが減少し、短絡電流密度の向上が達せられる。これによって、従来の方法により製造されたタンデムセルよりも高い変換効率を示す薄膜太陽電池を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施される二層のタンデムセルの断面図

【図2】本発明の実施される三層タンデムセルの断面図

【符号の説明】  
1 ガラス基板  
2 透明電極

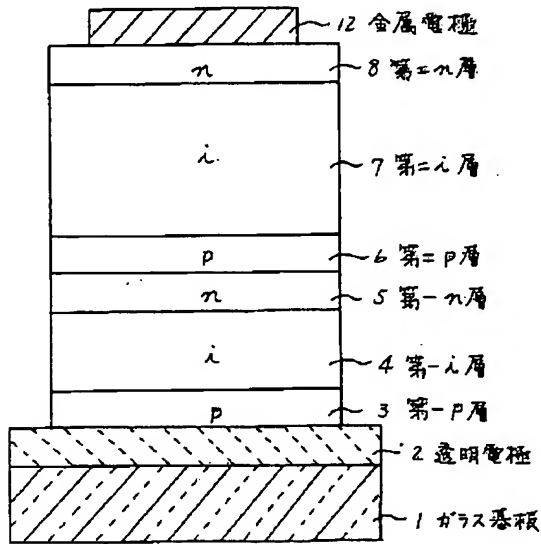
(4)

特開平5-95126

- 3 第一 p 層  
4 第一 i 層  
5 第一 n 層  
6 第二 p 層  
7 第二 i 層

- 8 第二 n 層  
9 第三 p 層  
10 第三 i 層  
11 第三 n 層  
12 金屬電極

【図 1】



【図 2】

